

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/082448 A1

(51) 国際特許分類⁷: A61M 29/02, A61F 2/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002428

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 文弘 (HAYASHI, Fumihito) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 奥田 泰弘 (OKUDA,

Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 中田 元巳 (NAKATA, Motomi) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).

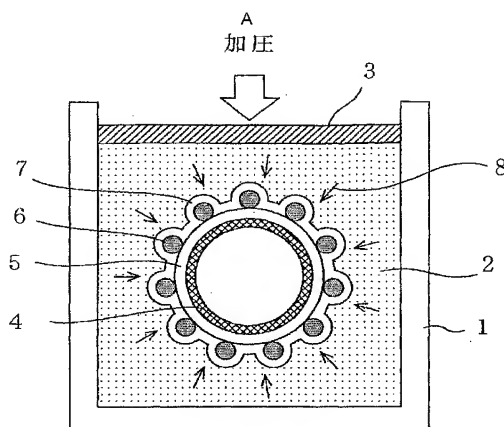
(74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 複合構造体とその製造方法



A... PRESSURIZATION

(57) Abstract: A composite structure comprising two porous PTFE layers and, interposed therebetween, a framing structural member having multiple gaps or open spaces, the porous PTFE layers bonded and integrated together through the gaps or open spaces of the framing structural member, the porous PTFE layers integrated with the framing structural member in such a fashion that the porous PTFE layers adhere to the surface of structural elements composing the framing structural member along the surface and so as to enclose the structural elements. There is further provided a process for producing the same, characterized in that the process includes the step of applying compressive force through the intermediary of powder.

(57) 要約: 2つのPTFE多孔質体層との間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有し、各PTFE多孔質体層が骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着して一体化しており、かつ、各PTFE多孔質体層が骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着して、該骨組構造部材と一体化している複合構造体である。そしてその製造方法は、粉体を介して圧迫力を加える工程を含むことを特徴とする。



WO 2005/082448 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

複合構造体とその製造方法

5 技術分野

本発明は、複合構造体とその製造方法に関し、さらに詳しくは、金属ワイヤなどからなる骨組構造部材をポリテトラフルオロエチレン多孔質体(以下、「PTFE多孔質体」と略記)層により被覆し、一体化した複合構造体とその製造方法に関する。本発明の複合構造体は、血管などの管腔部分を拡張したり、管腔内に解放通路を設けるためのステントなどとして好適である。

背景技術

PTFE多孔質体は、一般に、延伸法により製造され、非常に細い繊維(フィブリル)と該繊維によって互いに連結された結節(ノード)とからなる微細繊維状組織を有している。PTFE多孔質体は、この微細繊維状組織により多孔質体としての構造と特性が付与されており、延伸条件等を制御することにより、孔径や気孔率などを所望の値に設定することが可能である。延伸法により得られたPTFE多孔質体は、延伸PTFE多孔質体(「ePTFE多孔質体」と略記することがある)とも呼ばれている。

PTFE多孔質体は、PTFE自体が持つ耐熱性、耐薬品性などの特性を備えていると共に、低摩擦係数、撥水性、非粘着性などの表面特性を有している。また、PTFE多孔質体は、多孔質構造を有しているため、柔軟性、流体透過性、微粒子の捕集性、濾過性、低誘電率、低誘電正接などの特性が付加されている。PTFE多孔質体は、このような独特の多孔質構造と特性を有しているため、一般工業分野のみならず医療分野などへの用途が拡大している。

例えば、チューブ状のPTFE多孔質体は、柔軟性に富み、素材のPTFE自体が抗血栓性に優れていることに加えて、微細繊維状組織に基づく多孔質構造が生体適合性に優れているために、生体血管の病変部位に置換移植したり、病変部位を迂回するようにバイパス移植したりするなど、血行を維持するための人工血

管としての用途に広く利用されている。

近年、手術による人体への侵襲を少なくすることを目的に、カテーテルによるデリバリーが可能で、かつ、径方向に伸縮可能な構造の血管挿入型ステントを、狭窄した血管内腔を拡張するように拡張して、血管内に留置する方法が開発されている。このようなステントは、一般に、弾性線材により構成されており、弾性線材が金属ワイヤである場合、「メタルステント」と呼ばれている。このメタルステントを、ポリエステル織物若しくは編み物またはP T F E多孔質体で被覆したステントが開発されている。このような被覆ステントは、径方向に伸縮可能な金属製の骨組構造部材（メタルステント）を被覆材料内に埋設した人工血管、すなわちステントグラフトまたは血管プロテーゼとして用いられている。

このような被覆ステントを用いると、例えば、大動脈瘤に対しても血管内治療が可能となり、既に臨床応用が始まっている。ところが、この被覆ステントにおいて、金属製の骨組構造部材を樹脂製の被覆材料に接着する技術が確立しておらず、メタルステントである金属製の骨組構造部材がポリエステルまたはP T F E製の被覆材料を突き破って穴を開けたり、骨組構造部材と擦れ合うことによって、被覆材料が摩滅して、強度が低下したり、破壊することがある。

メタルステントと樹脂製の被覆材料とを複合化する方法として、メタルステントに被覆材料を糸で縫いつけたり、メタルステントの内面と外面を被覆材料で包んで固定する方法が考案されている。P T F E多孔質体膜は、糸により縫合すると裂けやすいので、メタルステントの内外面を覆うようにP T F E多孔質体膜を単に被覆するか、熱可塑性樹脂等を接着剤として介在させて、メタルステントとP T F E多孔質体膜とを接着する方法が提案されている。これらは、特開平7-24072号公報、特表2000-508216号公報、特表2002-510985号公報及び特表平9-501584号公報を参照されたい。

しかし、骨組構造部材の各構成要素（金属ワイヤ部など）の表面に沿って、被覆材料を密着させて一体化する技術が開発されていないので、被覆材料と骨組構造部材の各構成要素との間に隙間が生じてしまい、十分な強度と耐久性が得られないという問題があった。

具体的に、図14（A）に断面図を示すように、骨組構造部材をP T F E多孔

質体膜 141, 143 で被覆した構造の被覆ステント 144 は、骨組構造部材 142 の各構成要素間のピッチが大きい場合、各 PTFE 多孔質膜 141, 143 を、骨組構造部材 142 の各構成要素の間隙で互に接触させて接着することができるものの、各構成要素の表面に沿って密着させることができず、隙間（空洞）が生じる。図 14（B）に部分断面図を示すように、接着剤 148 を用いても、各 PTFE 多孔質膜 141, 143 は、互に部分的に接触し、かつ、骨組構造部材 142 の各構成要素とも部分的に接触し、それぞれ部分的に接着するだけであり（例えば、接触接着部位 147, 145）、隙間 146 が生じる。

しかも、PTFE 多孔質体膜は、加熱によって収縮し、平面方向への張力を増すため、加熱により融着または接着させると、骨組構造部材を構成する各構成要素の表面に沿って密着させるのが極めて困難である。特に、金属ワイヤを 3mm 以下の狭いピッチで編み込んだ網状構造体を骨組構造部材として用いると、複雑で細かい各構成要素の表面に PTFE 多孔質体膜を沿わせて密着させ、接着固定することは、殆ど不可能であった。

より具体的に、図 15（A）に断面図を示すように、骨組構造部材を PTFE 多孔質体膜 151, 153 で被覆した構造の被覆ステント 154 は、骨組構造部材 152 の各構成要素間のピッチが小さい場合、各構成要素間の間隙で各 PTFE 多孔質膜 151, 153 同士を互に部分的に接触させて接着することも困難であり、各構成要素と部分的に接触し接着することができるだけである。図 15（B）に部分断面図を示すように、接着剤 157 を用いても、各 PTFE 多孔質膜 151, 153 を各構成要素と部分的に接着 155 することができるだけであって、隙間 156 が生じることを防ぐことができない。

このような隙間（空洞）が生じるのを防ぐ方法として、図 16 に部分断面図を示すように、各 PTFE 多孔質膜 161, 163 と骨組構造部材 162 の各構成要素との間に樹脂製の接着剤を充填して、隙間 164 を接着剤で完全に埋めて一体化する方法が考えられる。図 17 にも、骨組構造部材 172 の各構成要素間のピッチが小さい場合に、隙間 174 を接着剤で充填する方法が考えられる。しかし、各 PTFE 多孔質膜 171, 173 の隙間に埋まった接着剤が骨組構造部材 172 の変形を拘束するので、被覆ステントの柔軟性や弾性が損なわれてしまう。

柔軟性や伸縮性のない被覆ステントは、径方向の伸縮性が必要なステントグラフトなどの用途に使用できなくなる。

その一例として、特開平7-24072号公報では、金属ワイヤなどの弾性線材で構成された管状構造物の内外面にP T F E多孔質膜からなる被覆層を設け、
5 内外面のP T F E多孔質体膜相互間を部分的に熱融着させて、被覆ステントを製造する方法が提案されている。しかし、この方法の具体例としては、内外面のP T F E多孔質膜を幾つかの箇所点で点接着または線状接着させた例が示されているだけであり、各P T F E多孔質膜とメタルステントとの間は接着させていない。

前記方法において、内外面のP T F E多孔質膜に圧迫を加えながら加熱することが
10 できるヒートプレス機と金型を用いることによって、P T F E多孔質体膜相互間を全面的に熱融着することが可能であると考えることができる。この方法において、P T F E多孔質体膜は、局所的な圧迫力を受けると、その部分から押し潰されて多孔質構造が破壊され易いため、局所的な偏った方向からの圧迫力をできるだけ加えないことが好ましい。そのため、弾性線材で構成された管状構造物
15 の内外面にP T F E多孔質膜からなる被覆層を設けた被覆ステント表面の法線方向に、均質な圧迫力を加えることが好ましい。しかし、金型を用いて被覆ステント表面の大部分を均質に圧迫できるのは、実質的に一方向だけである。

具体的に、図18に断面図を示すように、マンドレル181の外周面に、弾性線材で構成された管状構造物183の内外面にP T F E多孔質膜182、184
20 からなる被覆層を設けた被覆ステントを被せ、その上に、割金型185~192を配置し、これらの割金型を加熱加圧することにより、内外面のP T F E多孔質膜相互間を熱融着させる。この方法では、各割金型の加圧方向は、実質的に一軸方向である。しかも、実際には、管状構造物183の構成要素である弾性線材が出っ張るため、出っ張り部分に圧迫力が集中してP T F E多孔質膜の多孔質構造
25 が潰れたり、膜が破れたりするのを避けるため、その部位に圧迫が掛からないように、金型にはややルーズな溝193を設ける必要がある(図19)。しかし、被覆ステントでは、複雑で細かに編み込まれた形状を有する骨組構造部材が用いられることが多いため、このような骨組構造部材に適した金型を用意したり、金型と被覆ステントとの位置合わせを行うことは、現実問題として不可能である。さ

らに、図19に断面図を示すように、このような方法において、接着剤195を用いても、隙間（空洞）194が生じるのを防ぐことができない。

5 以上の問題点があるため、金型で対応できるのは、滑らかな平面形状（平膜形状）か、それに近い形状の製品に限られる。そのため、金型を用いたのでは、円筒形状、テーパ形状、分岐形状、湾曲形状、及びこれらを組み合わせた構造の被覆ステントを製造することは、極めて困難であるか、実質的に不可能である。特に、3次元非対称形状のものは勿論のこと、患者の体型、病変部位の形状やサイズに合わせたオーダーフォームの被覆ステントを、金型を用いた方法により製造することは、現実問題として不可能である。

10 また、骨組構造部材とPTFE多孔質膜とを強固に一体化するためには、未焼結PTFEなどのフッ素樹脂を接着剤として介在させ、圧迫しながら加熱し、接着剤を溶融させて接着する方法を採用するのが好適である。しかし、この方法では、ホットプレスするための金型を250℃から380℃程度の高温に加熱する必要があることから、金型が熱で歪んだり、表面が酸化して脆くなりやすく、工業的規模での生産において、金型の精度や耐久性を維持することが難しい。特に
15 膜厚0.1mm以下の薄いPTFE多孔質膜を、金型を用いて多層化するのは、非常に困難である。

さらに、製品への残留物を防ぐために、被覆ステントの製造には、離型剤を用いることができず、高温に加熱した金型への製品の張り付き、離型時の製品の破
20 れなどの問題が生じ易い。このような問題は、凹凸が生じやすい細かく複雑な形状の骨組構造部材を有する製品に対して特に大きい。

発明の開示

本発明の目的は、2つのPTFE多孔質体層の間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有し、各PTFE多孔質体層の相互間、
25 並びに各PTFE多孔質体層と骨組構造部材を構成する各構成要素とが実質上全面的に密着し、一体化した複合構造体とその製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、前記の如き一体化構造を有し、柔軟性、伸縮性、機械的強度、耐久性などに優れ、被覆ステントなどとして好適な複合構造体とその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、2つのP T F E多孔質体層の間に、骨組構造部材を挟み込んだ中間複合材料を作製し、この中間複合材料を粉体中に埋設し、この粉体を外部から加圧することにより、各P T F E多孔質体層の少なくとも一方の外表面上から、粉体を介して圧迫力を加える方法に想到した。

粉体を用いて圧迫する本発明の方法を採用すると、P T F E多孔質体層の全面に実質的に均等な圧迫力を加えることができるため、各P T F E多孔質体層を、骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着させることができると共に、各P T F E多孔質体層を、骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着させて一体化させることができる。本発明の方法によれば、実質的に均等な圧迫力を加えることができるため、P T F E多孔質体層が部分的に破れたり、多孔質構造が損なわれることがない。

さらに、本発明の方法によれば、粉体を加熱することにより、各密着部を熱融着させたり、フッ素樹脂などを介して熱融着させることができる。そのために、粉体としては、無機粒子などのP T F Eの熱分解温度未満までの温度での加熱により、形状が変化しないものを用いることが望ましい。未焼結のP T F E多孔質体層を用いた場合には、加熱時に焼結を行うこともできる。本発明の方法によれば、金型を使用する必要がないため、金型の使用に伴う前述の問題が生じることがない。本発明の方法によれば、複合構造体の各部を実質上全面的に密着させることができるため、フッ素樹脂などを接着剤として介在させても、接着剤層が極めて薄い層となるため、複合構造体の柔軟性や変形性（伸縮性）などを損なうことがない。

本発明の方法は、複雑かつ細かな構造を有する骨組構造部材を用いても、円筒形状、テーパ形状、分岐形状、湾曲形状、及びこれらを組み合わせた構造の被覆ステントなどの複合構造体を製造することができる。さらには、3次元非対称形状の複合構造体や、患者の体型、病変部位の形状やサイズなどに合わせたオーダーフォームの被覆ステントを製造することができる。本発明の複合構造体は、柔軟性、機械的強度、耐久性などに優れている。

本発明の方法は、圧迫条件や加熱条件を制御することにより、一般的に、高分

子材料の積層方法に適用することも可能である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)とポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A2)との間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有する複合構造体において、

(1) 各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着して一体化しており、かつ、

(2) 各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着して、該骨組構造部材と一体化している

ことを特徴とする複合構造体が提供される。

また、本発明によれば、ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)とポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A2)との間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有する複合構造体を製造する方法において、

(A)各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)の間に、骨組構造部材を挟み込んだ中間複合材料を作製する工程 1、

(B)中間複合材料に、ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)の少なくとも一方の外表面上から、粉体を介して圧迫力を加えることにより、各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)を、骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着させ、かつ、骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着させる工程 2、

(C)圧迫力を加えた状態で、ポリテトラフルオロエチレンの熱分解温度未満の温度で加熱することにより、各密着部分を一体化させる工程 3

からなる工程 1 乃至 3 を含むことを特徴とする複合構造体の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)とポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A2)との間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有し、各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着して一体化

しており、かつ、骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着して、該骨組構造部材と一体化しているテープ状の複合構造体を、円筒状支持体の外周面上に螺旋状に巻き付け、テープ状複合構造体の重ね合わせた部分を接着することを特徴とする管状の複合構造体の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明によれば、2つの高分子材料層を、直接または複数の間隙若しくは開口を有する骨組構造部材を挟み込んで重ね合わせた後、各高分子材料層の少なくとも一方の外表面上から、粉体を介して圧迫力を加える工程を含むことを特徴とする複合構造体の製造方法が提供される。

本発明によれば、2つのPTFE多孔質体層の間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有し、各PTFE多孔質体層の相互間、並びに各PTFE多孔質体層と骨組構造部材を構成する各構成要素とが実質上全面的に密着し、一体化した複合構造体を提供される。本発明の複合構造体は、柔軟性、伸縮性、機械的強度、耐久性などに優れ、被覆ステントなどとして好適である。さらに、本発明の方法は、高分子材料の積層方法として一般的に使用することが可能である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の製造方法の一実施態様を示す断面図である。

図2は、本発明の製造方法の一実施態様を示す断面図であり、PTFE多孔質体層が骨組構造部材の構成要素（金属ワイヤ）の表面に沿って包み込むように密着している状態を示している。

図3は、本発明の製造方法で使用するマンドレルの一例を示す略図である。

図4は、本発明の製造方法で使用するマンドレルの他の一例を示す略図である。

図5は、本発明の製造方法で使用するマンドレルの他の一例を示す略図である。

図6は、本発明の製造方法の一実施例を示す説明図である。

図7は、本発明の製造方法の一実施例を示す説明図である。

図8は、本発明の製造方法の一実施例を示す説明図である。

図9は、本発明の製造方法の一実施例を示す説明図である。

図10は、ステンレス製金網の両面を、P T F E多孔質体層で挟んだ構造の複合構造体の製造工程の一例を示す説明図である。

図11は、ステンレス製ワイヤをP T F E多孔質体層で挟んだ構造の複合構造体の製造工程の一例を示す説明図である。

5 図12は、テープ状複合構造体の一例を示す説明図である。

図13は、テープ状複合構造体を用いて、チューブ状複合構造体を作製する工程を示す説明図である。

図14 (A)、(B)は、従来の複合構造体の積層状態を示す説明図である。

図15 (A)、(B)は、従来の複合構造体の他の積層状態を示す説明図である。

10 図16は、従来の複合構造体の他の積層状態を示す説明図である。

図17は、従来の複合構造体の他の積層状態を示す説明図である。

図18は、金型を用いた複合構造体の製造方法の一例を示す断面図である。

図19は、金型を用いた複合構造体の製造方法の一例を示す断面図である。

15 発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するP T F E多孔質体は、例えば、特公昭42-13560号公報に記載の方法により製造することができる。まず、P T F Eの未焼結粉末に液体潤滑剤を混合し、ラム押し出しによってチューブ状、ロッド状または板状に押し出す。厚みの薄いシートが所望な場合は、圧延ロールによって板状体の圧延を行う。押出・圧延工程の後、必要に応じて、押出品または圧延品から液体潤滑剤を除去する。こうして得られた押出品または圧延品を少なくとも一軸方向に延伸すると、未焼結のP T F E多孔質体が膜状で得られる。未焼結のP T F E多孔質体は、収縮が起こらないように固定しながら、P T F Eの融点である327℃かそれ以上の温度に加熱して、延伸した構造を焼結・固定すると、強度の高いP T F E多孔質体を得られる。

20

25

未焼結状態のP T F E多孔質体は、未焼結品と呼ばれ、その融解熱量は30 J / g以上である。このような未焼結P T F E多孔質体を使用すると、P T F E多孔質体相互間及びP T F E多孔質体と骨組構造部材の各構成要素との間の接着力を高めることができる。他方、未焼結P T F E多孔質体は、強度が弱く、取り扱い

いが困難であるため、焼結を行って強度を高めた焼結P T F E多孔質体を使用することもできる。焼結P T F E多孔質体の融解熱量は、30 J/g未満である。P T F E多孔質体は、通常、チューブやシート（テープ、リボンなどを含む）の形態で使用される。P T F E多孔質体は、一般に、厚みの薄い膜状であるため、
5 本発明では、「P T F E多孔質体層」と呼ぶ。

P T F E多孔質体の気孔率と孔径は、延伸倍率と延伸条件を調整することにより、所望の値に設定することができる。本発明の複合構造体をステントグラフトや血管プロテーゼなどの用途に適用する場合には、柔軟性と折り畳んだ時の外径を小さくするために、使用するP T F E多孔質体は、気孔率が40%以上で膜厚
10 が100 μ m以下であることが好ましく、気孔率が60%以上で膜厚が80 μ m以下であることがより好ましい。多くの場合、P T F E多孔質体の膜厚を50 μ m以下、さらには30 μ m以下にすることが望ましい。膜厚の下限は、強度の観点から、通常10 μ m、多くの場合15 μ m程度である。

P T F E多孔質体の孔径は、本発明品の使用部位によって選択することが望ましい。本発明の複合構造体を内径10 mm以上の大血管等の大動脈瘤治療用途の
15 ステントとして使用する場合には、P T F E多孔質体は、イソプロピルアルコールを用いたバブリングポイントが500 kPa以下、孔径が0.05 μ m以上、繊維長（フィブリルの平均長さ）が1 μ m以上であることが望ましい。本発明の複合構造体を内径6 mm以下の末梢血管の閉塞性動脈硬化症などの治療用ステ
20 ントとして使用する場合には、P T F E多孔質体は、バブリングポイントが50 kPa以下、孔径が0.2 μ m以上、繊維長が20 μ m以上であることが望ましい。ステントの治癒性の観点からは、P T F E多孔質体のバブリングポイントを1 kPa以下、孔径を0.5 μ m以上、繊維長を60 μ m以上とすることができる。P T F E多孔質体の孔径は、好ましくは0.2～1 μ m程度であるが、治癒性の
25 観点から、5 μ mまたはそれ以上とすることもできる。

本発明で使用する「複数の間隙または開口を有する骨組構造部材」としては、金属ワイヤなどの弾性線材を網目状に編み込んだ網やメッシュ、弾性線材で構成された管状構造物、編組ワイヤ（細い金属ワイヤを編んで作った管）、螺旋状のジグザグワイヤ体、金属薄膜にレーザーを用いて多数の開口を開けた網状物（例え

ば、金属薄膜をレーザーで網目状に切り抜いたもの)、エキスパンドメタルなどを挙げるができる。金属ワイヤなどの弾性線材で構成した網やメッシュ、管状構造物などは、多数の網目などの間隙を有している。また、金属薄膜をレーザーで網目状に切り抜いたものやエキスパンドメタルなどは、多数の開口を有している。

5 これらの間隙や開口は、貫通孔である。

骨組構造部材としては、予め網やメッシュ、管状構造物などに形成したものを
用いることができるが、複合構造体を作製する際に、P T F E多孔質体層(A1)上
に金属ワイヤなどの弾性線材の複数本を間隔をおいて並べたり、弾性線材をジグ
ザグ形状にしたものを1本以上並べて、その上から他のP T F E多孔質体層(A2)
10 を被せるなどして、複合構造体の製造工程で骨組構造部材に形成してもよい。

骨組構造部材の形状、間隙や開口の数、寸法などは、それぞれの使用目的に応
じて適宜選択することができる。弾性線材としては、耐熱性樹脂から形成された
モノフィラメントや繊維でもよいが、通常は、金属ワイヤが好適に用いられる。
骨組構造部材の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル合金、チタン、チタン合
15 金などが適している。本発明の複合構造体をステントなどの医療用途に使用する
場合には、骨組構造部材の材質としては、移植可能な医療用のステンレス鋼、ニ
ッケル合金、チタン合金などが特に好ましい。金属ワイヤなどの弾性線材の直径
は、好ましくは0.05~1mm、より好ましくは0.1~0.5mm程度である
が、用途によっては、これより太いものを用いることもできる。

20 骨組構造部材が管状構造物である場合には、径方向に伸縮可能な構造を有する
ものであることが望ましく、より具体的には、金属ワイヤなどの弾性線材を屈曲
し、必要に応じて接続して、弾性的に圧縮した時、当初の内径より細径の通路に
挿入可能で、かつ、弾性的復元力を開放した時、当初形状に復元可能な構造とし
たものであることが望ましい。このような管状構造物の具体例は、例えば、特開
25 平7-24072号公報などに開示されている。このような機能を持つ骨組構造
部材は、予め弾性線材を用いて管状構造物に形成したものをを用いてもよいが、複
合構造体を形成する工程で形成してもよい。

骨組構造部材を形成する構成要素とは、弾性線材を用いて骨組構造部材を形成
した場合には、その弾性線材(部分を含む)である。骨組構造部材が金属薄膜に

レーザーを用いて多数の開口を開けた網状物やエキスパンドメタルなどの多数の開口を有するものの場合には、開口以外の部分が構成要素となる。

本発明の複合構造体は、P T F E多孔質体層(A1)とP T F E多孔質体層(A2)との間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有するものである。このような複合構造体を製造するには、まず、工程1において、各P T F E多孔質体層(A1)及び(A2)の間に、骨組構造部材を挟み込んだ中間複合材料を作製する。各P T F E多孔質体層は、別々のチューブやシートであってもよく、あるいは1つのチューブ状P T F E多孔質体を折り返して重ね合わせて、骨組構造部材を挟み込んだり、1枚のシート状P T F E多孔質体を折り畳んで、骨組構造部材を挟み込んだりしてもよい。

次に、工程 2 では、工程 1 で得られた中間複合材料に、粉体を介して圧迫力を加える。具体的には、中間複合材料に、P T F E 多孔質体層(A1)及び(A2)の少なくとも一方の外表面上から、粉体を介して圧迫力を加える。これによって、各 P T F E 多孔質体層(A1)及び(A2)を、骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着させ、かつ、骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着させる。

工程 2 において、中間複合材料の形状が管状である場合、円筒状支持体（マンドレル、金型）の外周面上に、P T F E 多孔質体層(A1)、骨組構造部材、及び P T F E 多孔質体層(A2)をこの順に配置した中間複合材料を載置し、そして、中間複合材料を円筒状支持体の表面に載置した状態で、P T F E 多孔質体層(A2)の外表面上から、粉体を介して圧迫力を加える。中間複合材料の形状がシート状である場合には、P T F E 多孔質体層(A1)及び(A2)の両外表面から圧迫力を加えてもよく、あるいは、シート状の中間複合材料を P T F E 多孔質体層(A1)側で平板状の支持体上に載置し、P T F E 多孔質体層(A2)の外表面から圧迫力を加えてもよい。工程 2 の後、工程 3 において、中間複合材料を、圧迫力を加えた状態で、P T F E の熱分解温度未満の温度で加熱することにより、各密着部分を一体化させる。

ところで、2つのPTFE多孔質体層により骨組構造部材を挟み込んで、各PTFE多孔質体層が骨組構造部材の各構成要素の表面に沿って包み込むように密

着させ、一体化させるには、少なくとも一方のP T F E多孔質体層の外表面から実質的に均等な圧迫力を加えて、かつ、高温に加熱できる方法が不可欠である。しかし、延伸により得られたP T F E多孔質体層は、高温に加熱すると、延伸された方向とは逆の方向に収縮し、平面方向に張った状態になるため、骨組構造部材の各構成要素の周囲にはP T F E多孔質体層が密着せずに、浮いた状態となるので、各P T F E多孔質体層と骨組構造部材とを全面で密着させて一体化させることができない。このような傾向は、加熱温度が高くなればなるほど、骨組構造部材の構成要素の厚みが増すほど、骨組構造部材が入り組んだ複雑な形状になるほど強く表われる。

これに対して、粉体を介して圧迫力を加える本発明の方法によれば、前記の如き問題点を克服することができる。本発明の方法について、図1及び2を参照しながら説明する。図1は、本発明の方法の一適用例を示す断面図である。マンドレル（金型）4の外周面上に、P T F E多孔質体層5、骨組構造部材6、及びP T F E多孔質体層7をこの順に配置した中間複合材料を載置し、そして、中間複合材料を円筒状支持体の表面に載置した状態で、容器1内に入れる。容器1内には、予め粉体の一部を入れておき、中間複合材料を入れた後、さらに粉体を追加して、中間複合材料を粉体2中に埋設する。容器1としては、例えば、ステンレス製容器などの耐圧・耐熱容器を用いることが望ましい。

粉体2の上面には、板3を置き、その板3の自重と外部からの圧力により、粉体を加圧する。板3は、例えば、ステンレス製の板などの耐圧性と耐熱性を有するものを用いることが望ましい。外部からの圧力は、板3上に重りを載せたり、機械的に加圧することにより加えることができる。このようにして、外部から粉体を加圧すると、粉体の特性により、中間複合材料のP T F E多孔質体層7の外表面から、粉体を介して実質的に均等な圧迫力8が中間複合材料の全外周面に加えられる。加圧することに加えて、容器1をハンマーで叩いて振動を与えるなどして、粉体による圧迫力が可能な限り均等になるようにすることが望ましい。圧迫力は、骨組構造部材の形状、P T F E多孔質体層の膜厚などに応じて適宜選択することができるが、好ましくは1 k P a以上、より好ましくは3 k P a以上とすることが望ましい。

粉体を介して圧迫力を加える方法を採用することにより、P T F E多孔質体 7 の全面に実質的に均等な圧力が加えられ、その結果、P T F E多孔質体層の多孔質構造が潰されたり、P T F E多孔質体層に破れが生じたりすることなく、骨組構造部材 6 の各構成要素の表面に沿って包み込むように、P T F E多孔質体層 7 が各構成要素に密着する。この圧迫力が加えられた状態で、容器 1 全体を高温に加熱すると、各密着部が融着により一体化する。容器全体を加熱するには、例えば、容器を所定の温度に加熱した熱風循環恒温槽内に入れて、所定時間加熱する方法などがある。加熱温度は、P T F Eの熱分解温度である 3 8 0℃より低い温度に調整する。加熱温度の下限は、加圧条件下に各密着部が一体化する温度であれば、P T F Eの融点である 3 2 7℃より低い温度（例えば、2 5 5℃程度）でもよい。加熱温度は、後述のフッ素樹脂を介して骨組構造部材を挟み込む場合には、該フッ素樹脂の融点以上の温度とすることが好ましい。多くの場合、加熱温度は、P T F Eの融点である 3 2 7℃以上とすることが、安定して各密着部を融着し一体化する上でより好ましい。加熱時間は、加熱温度にもよるが、通常、1 0 分間以上 1 0 時間以下、好ましくは 3 0 分間～5 時間程度である。

上記方法によって、図 1 及び 2 に示すように、各 P T F E多孔質体層 5, 7 が骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着して一体化しており、かつ、各 P T F E多孔質体層 5, 7 が骨組構造部材 6 を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着して、該骨組構造部材 6 と一体化した複合構造体を得られる。この場合、接着剤層 9 を介在させてもよい。

従来法では、図 1 4 及び 1 5 に示すように、大きな隙間 1 4 6, 1 5 6 が生じる。これに対して、本発明の方法によれば、図 1 及び 2 に示すように、各 P T F E多孔質体層が互に密着し、かつ、骨組構造部材の各構成要素の表面に沿って包み込むように密着し、実質的に隙間（空洞）のない複合構造体を得ることができる。各 P T F E多孔質体層は、両方が共同して骨組構造部材の各構成要素の表面に沿って密着しておればよい。また、各構成要素の極めて僅かな表面部分が各 P T F E多孔質体層によって覆われていない場合があってもよく、実質的に隙間がなければよい。

粉体としては、本発明の方法による圧迫や加熱処理に耐えるものであれば特に

限定されないが、P T F Eの熱分解温度未満まで加熱温度条件下で形状が変化しないものであることが好ましい。後述のフッ素樹脂を介して骨組構造部材を挟み込む場合は、粉体としては、該フッ素樹脂の融点以上、P T F Eの熱分解温度未満の範囲内の温度で形状が変化しないものであることがより好ましく、P T F E

5 の融点である327℃以上、P T F Eの熱分解温度未満の範囲内の温度で形状が変化しないものであることが特に好ましい。より具体的に、粉体としては、前記温度範囲内で溶融したり、分解したりして、その形状や材質が変化しないものであることが、高品質の複合構造体を作製し、製造工程での作業性を高め、粉体自体の取扱性を向上させる観点から望ましい。

10 粉体としては、耐熱性の観点から、無機粒子が好ましく、その材質としては、例えば、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、クレー、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、水酸化マグネシウムなどの無機物質；塩化ナトリウム、塩化カリウムなど水溶性無機塩；などが挙げられる。これらのなかでも、酸化アルミニウムや炭酸カルシウムの粒子が好ましい。また、水溶性無機塩

15 は、製造工程後の洗浄による除去が可能なため好適である。

粉体の形状は、無定形か球形であることが好ましい。粉体の粒径は、製品形状に合わせて選択することができるが、少なくとも1mm以下、さらには0.5mm以下であることが、均質な圧迫力を加える上で好適である。粉体の粒径は、好ましくは5～500μm、より好ましくは10～300μm程度である。粉体の

20 材質が洗浄による除去に適していない場合には、P T F E多孔質体層の表面に直接接触しないように、粉体とP T F E多孔質体層との間に、金属箔などを介在させて圧迫処理を行ってもよい。

本発明の方法によれば、骨組構造部材を複雑な形状とすることが可能であり、それによって、強固に一体化した複合構造体を得ることができる。骨組構造部材

25 が金属ワイヤや金属薄膜を用いて形成されたものである場合には、予めその表面に微細な凸凹を付与することが、より強固な一体構造物を得る上で好ましい。具体的には、骨組構造部材の表面をサンドブラスト加工したり、紙ヤスリを用いて粗面化するなどの方法が挙げられる。

本発明の方法において、P T F E多孔質体層と骨組構造部材との間に接着剤を

介在させることができる。このような接着剤としては、耐熱性と接着性のある合成樹脂が好ましく、フッ素樹脂がより好ましい。P T F E多孔質体層と骨組構造部材との接着性を高める方法としては、例えば、(1)予め骨組構造部材の表面にフッ素樹脂を塗布して被覆しておく方法、(2)予めP T F E多孔質体層の表面に、溶液に分散したフッ素樹脂を塗布し乾燥して被覆しておく方法、(3)フッ素樹脂フィルムを骨組構造部材とP T F E多孔質体層との間に挟んでおく方法などが挙げられる。

これらの中でも、予め骨組構造部材の表面にフッ素樹脂を塗布して被覆しておく方法及び予めP T F E多孔質体層の表面に溶液を分散したフッ素樹脂を塗布しておく方法を採用することが好ましい。このようなフッ素樹脂による被覆法は、内径6 mm以下の組織侵入性の治療促進型ステントグラフトの製造に適している。ただし、金属ワイヤを編んで伸縮性を持たせた構造の骨組構造部材の中には、フッ素樹脂などの接着剤の使用そのものが伸縮作用を阻害する場合があるので、そのような場合には、接着剤を用いないことが好ましい。

フッ素樹脂などの接着剤は、圧迫しながらその融点以上の温度に加熱すると、溶融流動してP T F E多孔質体層と骨組構造部材との間の隙間を埋め、P T F E多孔質体層に骨組構造部材を完全に密着固定するので、非常に強固な一体構造物となる。従来法において、接着剤を使用すると、図16及び17に示すように、接着剤が比較的大きな隙間(空洞) 164, 174を充填するため、得られる複合構造体の柔軟性や伸縮性が阻害される。これに対して、本発明の方法によれば、骨組構造部材の各構成要素の表面に沿って包み込むように、P T F E多孔質体層が各構成要素に密着するので、フッ素樹脂などの接着剤を介在させても、接着剤層の厚みが極めて薄く、複合構造体の柔軟性や伸縮性を阻害し難い。さらに、この接着剤によって、無孔の中間層を形成させることも可能である。無孔の中間層を形成した管状の複合構造体を、例えば、大動脈瘤治療用のステントグラフトとして用いると、経壁性の漿液の沁み出しによる大動脈瘤の再成長を防止することができる。

接着剤としての樹脂は、その融点がP T F Eの熱分解温度380℃未満で、熱分解温度が多孔質P T F Eの融点以上であることが好ましく、P T F E多孔質体

層の特性を維持するためにはフッ素樹脂であることが好ましい。さらに、本発明の複合構造体を血管内治療用ステントグラフトなどとして用いる場合には、人工血管本体または補強材料として実績のあるPTFE、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)などを用いるのがより好ましい。

- 5 接着剤としてのPTFEは、未焼結のものを使用する。FEPなどの他のフッ素樹脂は、熱溶融性を有している。

本発明の方法を実施するために、円筒状支持体としてマンドレル(金型)を用いることが好ましい。このようなマンドレルは、例えば、管状ステントグラフトの製造に好適である。管状の複合構造体を支持するマンドレルは、複合構造体の
10 脱着を容易にするため、外径を収縮可能な構造にすることが望ましい。例えば、図3には、ステンレス鋼製の板をスパイラル状に巻いて筒状にしたマンドレル31が示されている。このような構造のマンドレルは、伸長するか、ねじりを加えることによって、その外径を縮めた形状32とすることが可能である。

図4には、ステンレス鋼製の板を単に巻いて筒状にしたマンドレル41が示さ
15 れている。このマンドレル41に、その内径よりもやや大きな棒を挿入したり、引き抜いたりする操作によって、マンドレル41の外径の拡大または収縮が可能である。また、このマンドレル41には、割れ目があるため、この割れ目をなくすようにすれば、外径が縮小した形状42とすることができ、あるいは端部同士を重ね合わせると、さらに外径を縮小した形状43とすることができる。

20 図5には、組み立て後に所望の形状寸法になるように曲げ加工した板を組み合わせて、その形状を固定した中空形状のマンドレル51が示されている。このマンドレル51は、それを構成する各パーツ52～55の分解によって、管状の複合構造体との分離が可能である。

これらマンドレルに使用する板材の材質は、加熱条件下で変質せず、かつ、あ
25 る程度の弾性と剛性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、ステンレス鋼製の板が好ましい。板材の厚さは、5mm以下であることが好ましく、熱歪みによる影響を押さえるためには0.5mm以下であることがより好ましい。板材の厚さの下限は、0.05mm、好ましくは0.1mm程度である。

本発明の方法の一例について、図6乃至9を参照しながら説明する。図6は、

テープ状のP T F E多孔質体層6 2をマンドレル6 1の外周面に螺旋状に巻き付ける第一層形成工程である。図7は、P T F E多孔質体層6 2上に、ジグザグ形状の弾性線材（例えば、金属ワイヤ）6 3を配置する積層工程である。図8は、弾性線材6 3の上から、さらにP T F E多孔質体層6 4を螺旋状に巻き付けて、
5 サンドイッチ構造にする工程である。図9は、サンドイッチ構造の中間複合材料6 5をマンドレルと一緒に、粉体を入れた容器9 1内に入れ、さらにその上から粉体を追加して、粉体9 2中に埋設する工程である。

埋設後、粉体9 2の上に板9 3を配置し、加圧して、中間複合材料6 5に粉体を介して圧迫力を加える。圧迫力を加える際に、容器9 1に振動を加えると、より全方向に均質に圧迫力を加えることができる。この時の圧迫力は、複合構造体の形状寸法などによって調整するが、好ましくは1 k P a以上、より好ましくは3 k P a以上とする。圧迫力の上限は、好ましくは1 5 k P a、より好ましくは1 0 k P a程度である。この圧迫力は、加圧の程度から計算によって算出される値である。

15 前記の圧迫力を加える工程と同時または該工程の後、中間複合材料と粉体を入れた容器を所定の温度に加熱した加熱炉（例えば、熱風循環恒温槽）内に入れて所定時間加熱する。この加熱処理によって、P T F E多孔質体層同士の密着部、各P T F E多孔質体層と骨組構造部材の各構成要素との密着触部が、融着により接着されて一体化する。

20 図1 0には、ステンレス鋼製のワイヤを格子状に織り込んで作製した網1 0 2の両面を、P T F E多孔質体層1 0 1, 1 0 3で挟んだ構造の中間複合材料1 0 4を製造する工程が示されている。この中間複合材料1 0 4は、水平状態で粉体中に埋設して加圧・加熱すると、シート状の複合構造体とすることができる。

図1 1は、マンドレル1 1 1の外周面に、P T F E多孔質体層1 1 2を巻き付けながら、複数本の金属ワイヤ1 1 3を挟み込んで、P T F E多孔質体層を2層構成とした中間複合材料1 1 4の製造工程を示す断面図である。この中間複合材料は、マンドレルに巻き付けた状態で、粉体を介しての圧迫力の付与と加熱処理を行うことにより、チューブ状の複合構造体とすることができる。

本発明の複合構造体は、2次加工により、チューブ状の複合構造体を形成する

こともできる。図 1 2 に示すように、本発明の方法により、2つのP T F E多孔質体層 1 2 1, 1 2 3 により、ジグザグ状（クリンプパターン）の弾性線材 1 2 2 を配置した構造のテープ状（リボン状ともいう）の複合構造体 1 2 4 を作製する。次に、図 1 3 に示すように、このテープ状の複合構造体 1 2 4 をマンドレル 1 2 5 の外周面に螺旋状に巻き付け、重ね合わせた部分を接着することにより、チューブ状の複合構造体とすることができる。接着は、熱融着または接着剤を用いて行うことができる。

実施例

- 10 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。物性の測定法は、以下の通りである。

引き抜き強度：2つのP T F E多孔質体層の間に埋め込まれた長さ 2 0 mm の真っ直ぐな金属ワイヤを軸方向に引き抜くのに必要な荷重を引き抜き強度として評価した。サンプルの作製は、各P T F E多孔質体層の間に挟まれた部位 2 0 mm を残して、金属ワイヤを露出させ、この金属ワイヤを軸方向に引き抜いた。引き抜き速度は、2 0 mm / 分とした。この時の最大荷重を引き抜き強度とした。

（実施例 1）

- 20 外径 0. 2 5 mm のステンレス鋼製のワイヤをピッチ 3 mm の格子状に織り込んだ網（1 辺が 1 0 0 mm の正方形）を、2 枚の未焼結 P T F E 多孔質膜〔住友電気工業（株）製、商品名 U P 0 2 0 - 8 0 ；厚さ 8 0 μ m、孔径 0. 2 μ m、気孔率 8 0 %、1 辺が 1 0 0 mm の正方形〕の間に挟んだ（図 1 0 参照）。これを炭酸カルシウム粉体（粒径が約 5 0 μ m）を入れたステンレス製の容器に水平になるように入れ、さらに、その上から炭酸カルシウム粉体を被せた。次いで、6 . 2 5 k P a の圧迫力が加わるように、ステンレス製の板で炭酸カルシウムの上から押さえ込み、さらに、容器をプラスチックハンマーで叩いて振動を与えた。この容器を 3 4 0 $^{\circ}$ C の温度に設定した熱風循環恒温槽内に 2 時間放置して加熱処理を行った。その後、水で急冷し、ステンレス鋼製の網と P T F E 多孔質体膜との一体構造物を得た。各 P T F E 多孔質体膜は、ステンレス鋼製金網の狭く厚い編み

目（3 mm×3 mm；最大厚さ約0.5 mm）を通り抜けて、密着・融着して、一体化していた。また、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス製金網の各構成要素であるワイヤを包み込むように、ワイヤの表面に沿って密着して、一体化していることが確認された。

5 （実施例2）

厚さ0.1 mm、幅15 mmのステンレス鋼製の板をスパイラル状に巻き付けて筒状にすることにより、外径20 mmのマンドレルを作製した。このマンドレルの外周面に、幅60 mmの未焼結のP T F E多孔質体膜〔住友電気工業（株）製、商品名U P 0 2 0 - 8 0〕を、図11に示すように長さ60 mmの硬質ステンレス鋼線（日本工業規格S U S 3 0 4、外径0.30 mm）5本を挟み込んで
10 2層構造となるように巻き付けた。この時、硬質ステンレス鋼線は、軸方向に平行で、かつ、間隔が約10 mmピッチとなるように配置した。

このようにして作製した中間複合材料をマンドレルに巻き付けた状態で炭酸カルシウム粉体（粒径約50 μ m）を入れたステンレス製の容器に水平に入れ、さらに炭酸カルシウム粉体を被せた後、3.1 k P aの圧迫が加わるように、錘となるステンレス製の板で上から押さえ込み、さらに容器をプラスチックハンマーで叩いて振動を加えた。その後、容器を340℃の温度に設定した熱風循環恒温槽内に2時間放置し加熱した後、水で急冷した。マンドレルを取り除いて、ステンレス鋼製ワイヤとP T F E多孔質体膜との一体構造物を得た。
15

このようにして得られたチューブ状複合構造体において、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス鋼製ワイヤの間隙を通して密着・融着して、一体化していた。また、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス製ワイヤを包み込むように、ワイヤの表面に沿って密着して、一体化していることが確認された。この複合構造体の引き抜き強度は、 8 ± 5 g fであった。
20

25 （実施例3）

長さ60 mmの硬質ステンレス鋼線（外径0.30 mm）をダイキン工業株式会社製P T F Eディスパージョン（D 1 F）に約5～10秒間浸漬した後、常温で乾燥させる工程を2～3回繰り返して、その表面にP T F Eを塗布した。以上の他は、実施例2と同様にして、ステンレス鋼製ワイヤとP T F E多孔質体膜と

の一体構造物を作製した。

このようにして得られたチューブ状複合構造体において、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス鋼製ワイヤの間隙を通して密着・融着して、一体化していた。また、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス製ワイヤを包み込むように、ワイヤの表面に沿って密着して、一体化していることが確認された。この複合構造体の引き抜き強度は、 $293 \pm 72 \text{ gf}$ に向上していた。

(実施例4)

長さ60mmの硬質ステンレス鋼線(外径0.30mm)の表面を1500番の紙ヤスリで擦って表面を荒らした。次に、このステンレス鋼線をダイキン工業株式会社製P T F Eディスパージョン(D1F)に約5~10秒間浸漬した後、常温で乾燥させる工程を2~3回繰り返して、ステンレス鋼線の表面にP T F Eを塗布した。以上の他は、実施例2と同様にしてステンレス鋼製ワイヤとP T F E多孔質体膜との一体構造物を作製した。

このようにして得られたチューブ状複合構造体において、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス鋼製ワイヤの間隙を通して密着・融着して、一体化していた。また、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス製ワイヤを包み込むように、ワイヤの表面に沿って密着して、一体化していることが確認された。この複合構造体の引き抜き強度は、 $520 \pm 53 \text{ gf}$ に向上していた。

(実施例5)

長さ60mmの硬質ステンレス鋼線(外径0.30mm)の表面を1500番の紙ヤスリで擦って表面を荒らした。次に、このステンレス鋼線をダイキン工業株式会社製F E Pディスパージョン(ND1E)に約5~10秒間浸漬した後、常温で乾燥させる工程を2~3回繰り返し、ステンレス鋼線の表面にF E Pを塗布した。以上の他は、実施例2と同様にしてステンレス鋼製ワイヤとP T F E多孔質体膜との一体構造物を作製した。

このようにして得られたチューブ状複合構造体において、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス鋼製ワイヤの間隙を通して密着・融着して、一体化していた。また、各P T F E多孔質体膜は、ステンレス製ワイヤを包み込むように、ワイヤの表面に沿って密着して、一体化していることが確認された。この複合構造体の

引き抜き強度は、 $930 \pm 31 \text{ gf}$ に向上していた。

(実施例6)

長さ60mmの硬質ステンレス鋼線（外径0.30mm）の表面を1500番の紙ヤスリで擦って表面を荒らした。焼結されたPTFE多孔質体膜〔住友電気工業（株）製、商品名HP0.20-30；厚さ $30 \mu\text{m}$ 、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 、気孔率60%〕の貼り合わせ面となる側の面に、ダイキン工業株式会社製PTFEディスパージョン（D1F）をハケで塗布した後、常温で乾燥させた。これら材料を用いた他は、実施例2と同様にステンレス鋼製ワイヤとPTFE多孔質体膜との一体構造物を作製した。

10 このようにして得られたチューブ状複合構造体において、各PTFE多孔質体膜は、ステンレス鋼製ワイヤの間隙を通して密着・融着して、一体化していた。また、各PTFE多孔質体膜は、ステンレス製ワイヤを包み込むように、ワイヤの表面に沿って密着して、一体化していることが確認された。さらに、接着界面を詳しく観察した結果、接着剤（D1F）がPTFE多孔質体膜にわずかに浸透しており、厚さ $5 \mu\text{m}$ 以下の極薄の無孔層が形成されていた。この複合構造体の引き抜き強度は、 $201 \pm 59 \text{ gf}$ であった。

(実施例7)

長さ60mmの硬質ステンレス鋼線（外径0.30mm）の表面を1500番の紙ヤスリで擦って表面を荒らした。焼結されたPTFE多孔質体膜〔住友電気工業（株）製、商品名HP0.20-30〕の貼り合わせ面となる側の面に、ダイキン工業株式会社製FEPディスパージョン（ND1E）をハケで塗布した後、常温で乾燥させた。これら材料を用いた他は、実施例2と同様にしてステンレス鋼製ワイヤとPTFE多孔質体膜との一体構造物を作製した。

25 このようにして得られたチューブ状複合構造体において、各PTFE多孔質体膜は、ステンレス鋼製ワイヤの間隙を通して密着・融着して、一体化していた。また、各PTFE多孔質体膜は、ステンレス製ワイヤを包み込むように、ワイヤの表面に沿って密着して、一体化していることが確認された。さらに、接着界面を詳しく観察した結果、接着剤（ND1F）がPTFE多孔質体膜にわずかに浸透しており、厚さ $10 \mu\text{m}$ 以下の極薄の無孔層が形成されていた。この複合構造

体の引き抜き強度は、 4266 ± 537 g f に向上していた。

(実施例 8)

硬質ステンレス鋼線（外径 0.3 mm）を 1500 番の紙ヤスリで表面を荒らした後、幅 1 cm の二等辺三角形をかたどるようにクリンプパターンで折り曲げたテープを作製した（図 12）。このテープを実施例 6 と同様にして D I F を塗布した P T F E 多孔質体テープの間に挟んで、 3.1 k P a の圧迫力を加えた状態で 340°C に温度設定した熱風循環恒温槽に入れて 1 時間放置し、クリンプパターンの骨組構造部材を有する P T F E 多孔質体製のテープ（幅 15 mm、長さ 30 cm）を得た。

このテープを、図 13 に示すように、厚さ 0.1 mm、幅 15 mm のステンレス鋼製の板をスパイラル状に巻き付けて筒状にした外径 20 mm のマンドレルの外周面に、スパイラル状に巻き付けた後、 340°C に温度設定した熱風循環恒温槽に入れて 1 時間放置し、チューブ状に成形した。このようにして、径方向に伸縮可能な骨組構造部材を有するチューブ状の複合構造体を得た。

この実施例 8 から、テープ状（リボン状）の複合構造体を用いることにより、ステントグラフトを簡単に安価に作製できることが分かる。

(比較例 1)

外径 0.25 mm のステンレス鋼製のワイヤをピッチ 3 mm の格子状に織り込んだ網（1 辺が 100 mm の正方形）を未焼結の P T F E 多孔質体膜〔住友電気工業（株）製、商品名 U P 0 2 0 - 8 0 ; 孔径 0.2 μm 、1 辺が 100 mm の正方形〕2 枚の間に挟んだ。これを厚さ 1 mm のステンレス鋼製の板に挟んで錘を置き、 6.2 k P a で圧迫を加えながら 340°C で 2 時間放置し加熱した。処理後、それぞれの部材は、互に接着されておらず、それぞれが分離した状態であった。

すなわち、中間複合材料をステンレス鋼板で挟んで加圧・加熱したため、各 P T F E 多孔質体膜を、ステンレス製金網の間隙を介して互に密着させ、かつ、ステンレス製ワイヤを包み込むように、その表面に沿って密着させることができなかった。実施例 1 と比較例 1 との対比により、本発明の方法が複雑な骨組構造部材を P T F E 多孔質体膜と複合化するのに非常に有効であることが分かる。

(比較例 2)

先ず、実施例 2 と同様に、厚さ 0.1 mm、幅 15 mm のステンレス鋼製の板をスパイラル状に巻き付けて筒状にした外径 20 mm のマンドレルに、幅 60 mm の未焼結 PTFE 多孔質体膜〔住友電気工業（株）製、商品名 UP020-80、厚さ 80 μ m、孔径 0.2 μ m〕を、図 11 に示すように、長さ 60 mm の硬質ステンレス鋼線（SUS304、外径 0.30 mm）5 本を挟み込んで 2 層構造となるように巻き付けた。この時、硬質ステンレス鋼線は、軸方向に平行で、かつ、間隔が約 10 mm ピッチとなるように配置した。

この上を厚さ 50 μ m のアルミニウム箔で覆った後、さらに、未焼結の PTFE 多孔質体テープ〔ニチアス（株）製 PTFE シールテープ、TOMBO09082、厚さ 0.1 mm〕をスパイラル状に 5 層以上、締め付けるように巻き付けた。これを 340℃ に温度設定した熱風循環恒温槽内に 2 時間放置し、加熱した後、アルミニウム箔とシールテープとマンドレルを取り除いて、ステンレス鋼製ワイヤと PTFE 多孔質体膜との複合構造物を得た。

得られた複合構造物は、PTFE 多孔質体膜がステンレス鋼線を包み込むように、その表面に沿って密着したものではなかった。この複合構造物の引き抜き強度は、僅か 0.9 \pm 0.6 gf であった。実施例 2 と比較例 2 との対比から、本発明の方法により、金属ワイヤの引き抜き強度が高く、機械的強度や耐久性に優れた複合構造体の得られることが分かる。

(比較例 3)

長さ 60 mm の硬質ステンレス鋼線（外径 0.30 mm）をダイキン工業株式会社製 FEP ディスパージョン（ND1E）に約 5～10 秒間浸漬した後、常温で乾燥させる工程を 2～3 回繰り返して、ステンレス鋼線の表面に FEP を塗布した。以上の他は、比較例 2 と同様に、ステンレス鋼製ワイヤと PTFE 多孔質体膜との一体構造物を作製した。得られた複合構造物は、PTFE 多孔質体膜がステンレス鋼線を包み込むように、その表面に沿って密着したものではなかった。この複合構造物の引き抜き強度は、271 \pm 67 gf であったが、対応する実施例 5 の複合構造体の引き抜き強度 930 \pm 31 gf に比べて低い水準であった。

(比較例 4)

長さ 60 mm の硬質ステンレス鋼線（外径 0.30 mm）の表面を 1500 番の紙ヤスリで擦って表面を荒らした。焼結された PTFE 多孔質体膜〔住友電気工業（株）製、HP020-30〕の貼り合わせ面となる側の面に、ダイキン工業株式会社製 FEP ディスパーション（ND1E）をハケで塗布した後、常温で乾燥させた。これらの材料を用いた他は、比較例 2 と同様にステンレス鋼製ワイヤと延伸 PTFE の一体構造物を作製した。この複合構造物は、PTFE 多孔質体膜がステンレス鋼線を包み込むように、その表面に沿って密着したものではなかった。この複合構造物の引き抜き強度は、 $1147 \pm 62 \text{ gf}$ であったが、対応する実施例 7 の複合構造物の引き抜き強度 $4266 \pm 537 \text{ gf}$ に比べて低い水準であった。

請求の範囲

1. ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)とポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A2)との間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有する複合構造体において、

(1) 各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着して一体化しており、かつ、

(2) 各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着して、
10 該骨組構造部材と一体化している

ことを特徴とする複合構造体。

2. 骨組構造部材が、弾性線材を構成要素とするものである請求項 1 記載の複合構造体。

3. 骨組構造部材が、弾性線材で構成された管状構造物である請求項 2 記載の複
15 合構造体。

4. 管状構造物が、径方向に伸縮可能な構造を有するものである請求項 3 記載の複合構造体。

5. 弾性線材が、金属ワイヤである請求項 2 記載の複合構造体。

6. 各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、フッ素樹脂を介して、各構成要素の表面に沿って密着して、該骨組構造部材と一体化している請
20 求項 1 記載の複合構造体。

7. 各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、無孔の中間層を介して、各構成要素の表面に沿って密着して、該骨組構造部材と一体化している請求項 1 記載の複合構造体。

8. ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)とポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A2)との間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有する複合構造体を製造する方法において、

(A)各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)の間に、骨組構造部材を挟み込んだ中間複合材料を作製する工程 1、

(B)中間複合材料に、ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)の少なくとも一方の外表面上から、粉体を介して圧迫力を加えることにより、各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)を、骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着させ、かつ、骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着させる工程 2、

(C)圧迫力を加えた状態で、ポリテトラフルオロエチレンの熱分解温度未満の温度で加熱することにより、各密着部分を一体化させる工程 3 からなる工程 1 乃至 3 を含むことを特徴とする複合構造体の製造方法。

9. 粉体が、ポリテトラフルオロエチレンの熱分解温度未満までの温度での加熱により、形状が変化しないものである請求項 8 記載の製造方法。

10. 10. 工程 2 において、中間複合材料を粉体中に埋設し、次いで、この粉体を外部から加圧することにより、ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)の少なくとも一方の外表面上から、粉体を介して圧迫力を加える請求項 8 記載の製造方法。

15. 11. 工程 1 において、円筒状支持体の外周面上に、ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)、骨組構造部材、及びポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A2)をこの順に配置した中間複合材料を載置し、そして、工程 2 において、中間複合材料を円筒状支持体の表面に載置した状態で、ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A2)の外表面上から、粉体を介して圧迫力を加える請求項 8 記載の製造方法。

20. 12. 工程 1 において、各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)の間に、フッ素樹脂を介して骨組構造部材を挟み込み、それによって、各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、フッ素樹脂を介して、各構成要素の表面に沿って密着して、該骨組構造部材と一体化している複合構造体を得る請求項 8 記載の製造方法。

25. 13. 骨組構造部材が、弾性線材を構成要素とするものである請求項 8 記載の製造方法。

14. 骨組構造部材が、弾性線材で構成された管状構造物である請求項 13 記載の製造方法。

1 5. 管状構造物が、径方向に伸縮可能な構造を有するものである請求項 1 4 記載の製造方法。

1 6. 弾性線材が、金属ワイヤである請求項 1 3 記載の製造方法。

- 1 7. ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)とポリテトラフルオロエチレン
5 多孔質体層(A2)との間に、複数の間隙または開口を有する骨組構造部材が配置された構造を有し、各ポリテトラフルオロエチレン多孔質体層(A1)及び(A2)が、骨組構造部材の間隙または開口を介して互に密着して一体化しており、かつ、骨組構造部材を構成する各構成要素を包み込むように、各構成要素の表面に沿って密着して、該骨組構造部材と一体化しているテープ状の複合構造体を、円筒状支持
10 体の外周面上に螺旋状に巻き付け、テープ状複合構造体の重ね合わせた部分を接合することを特徴とする管状の複合構造体の製造方法。

1/8

FIG. 1

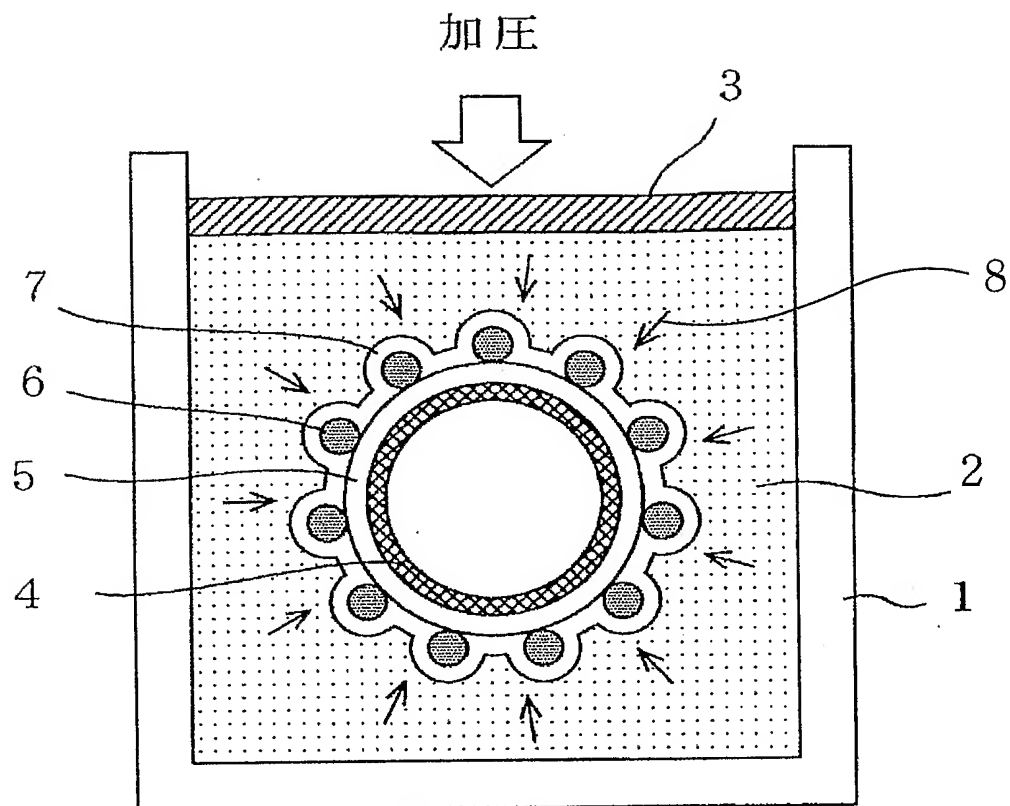
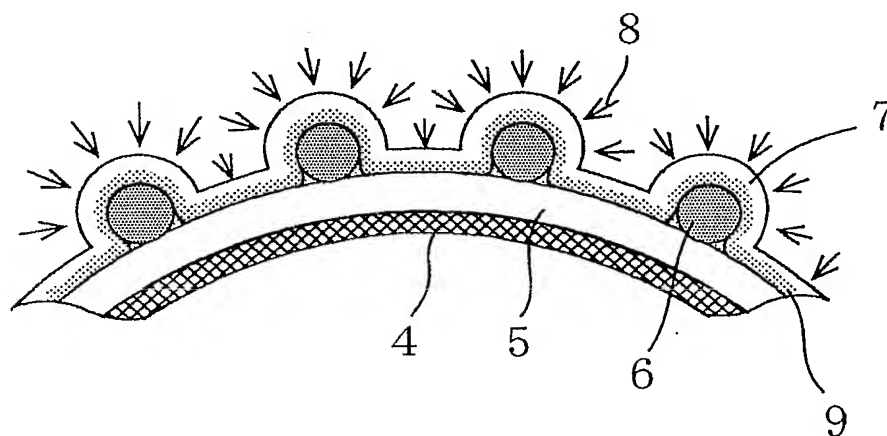


FIG. 2



2/8

FIG. 3

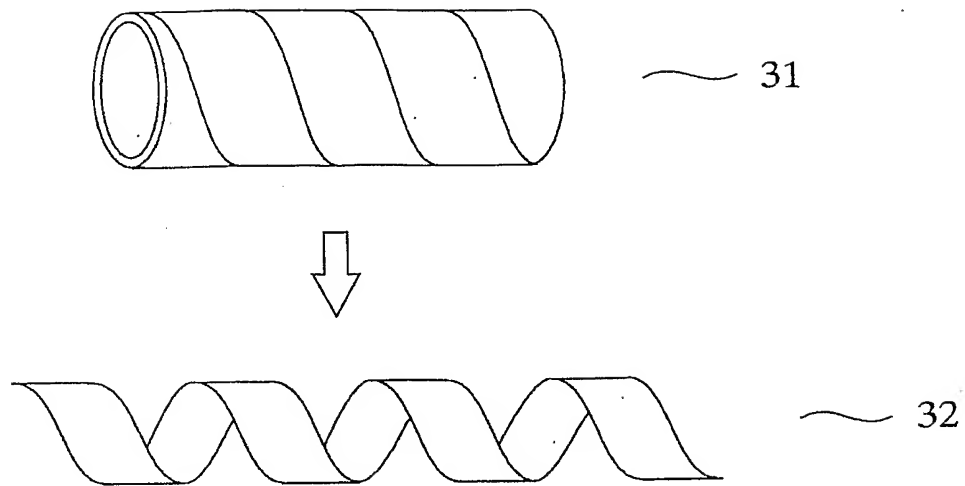


FIG. 4

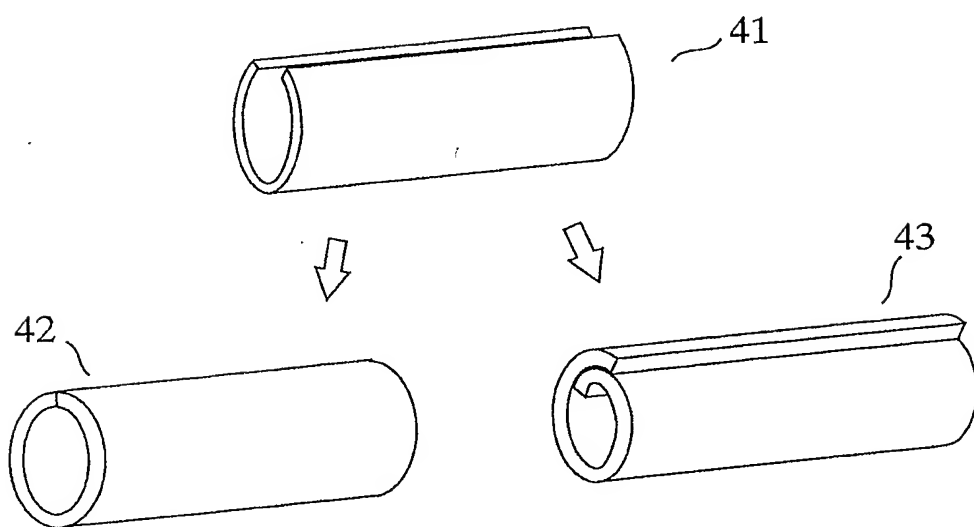


FIG. 5

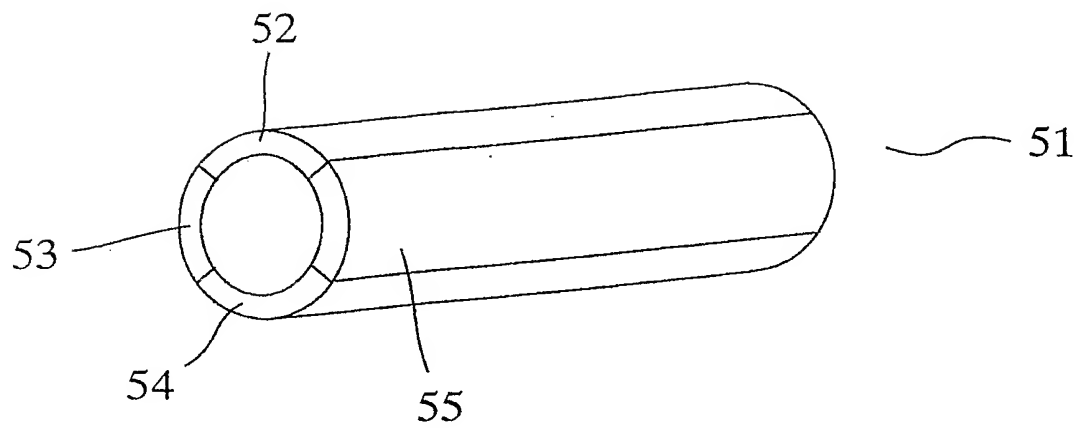


FIG. 6

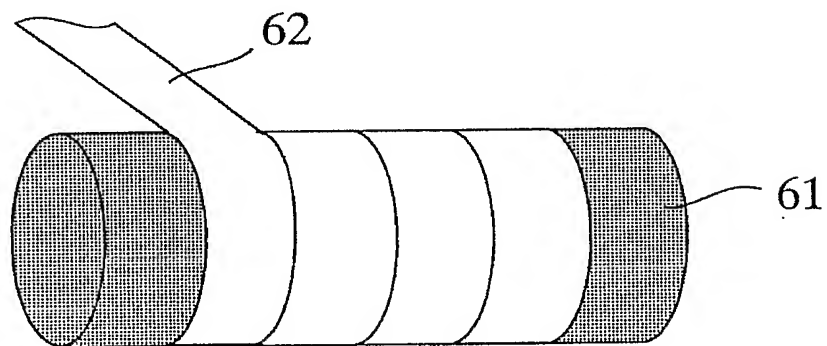


FIG. 7

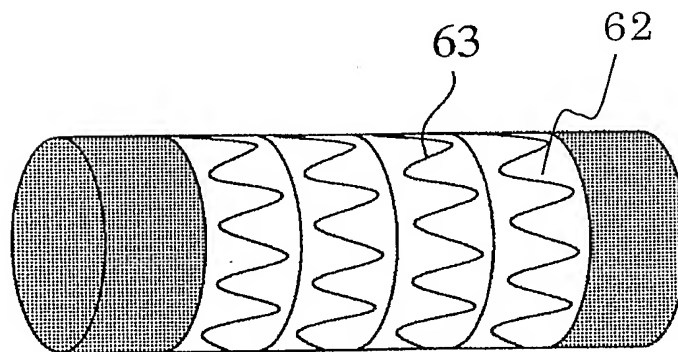


FIG. 8

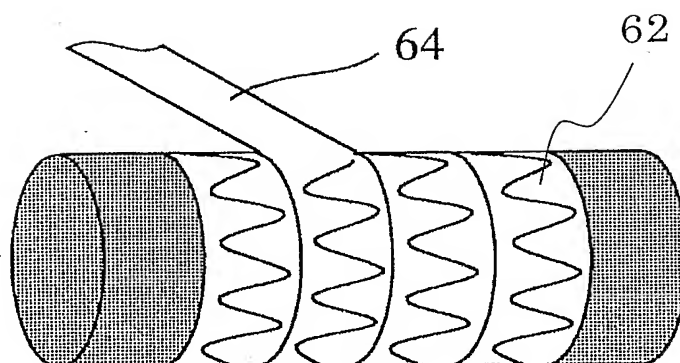
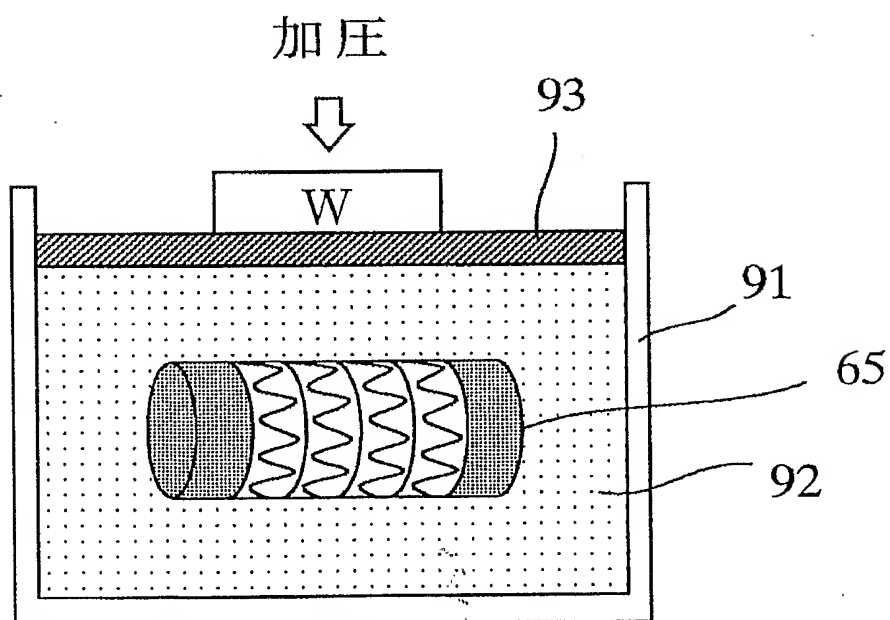


FIG. 9



5/8

FIG. 10

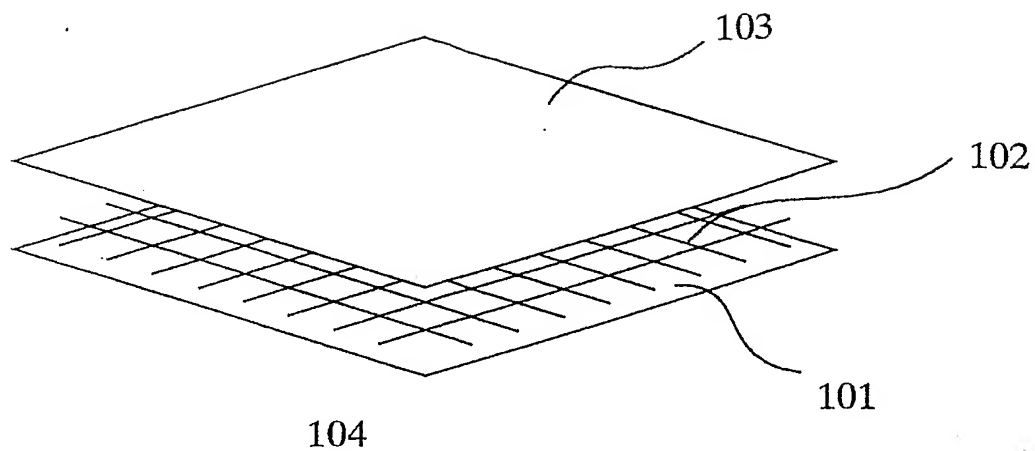


FIG. 11

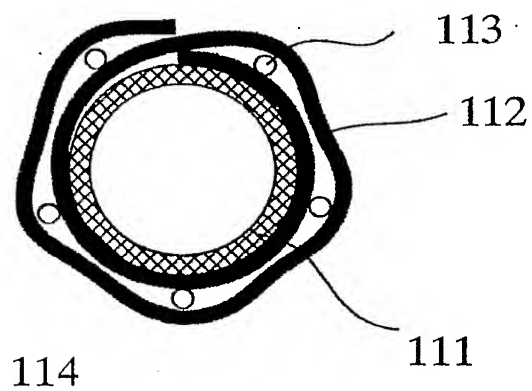
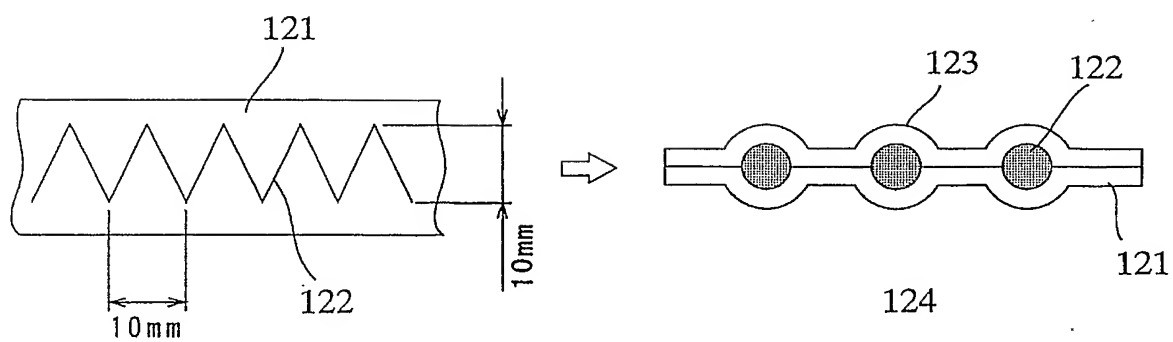


FIG. 12



6/8

FIG. 13

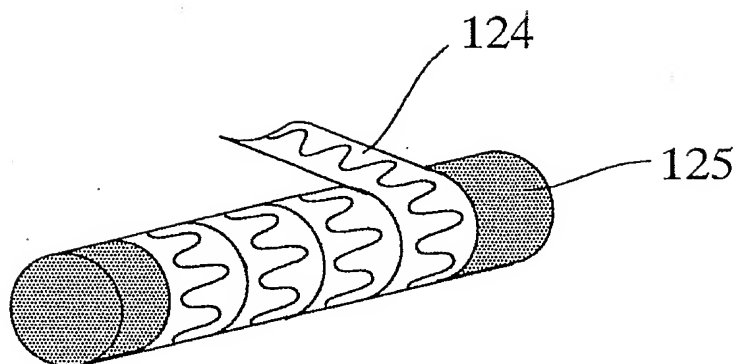


FIG. 14 (A)

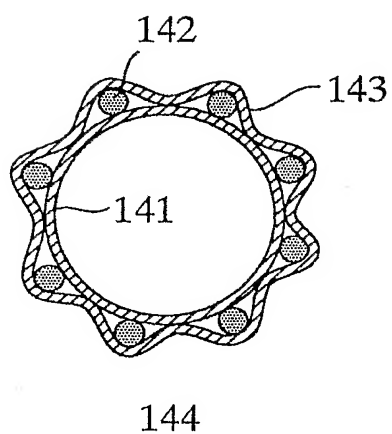


FIG. 14(B)

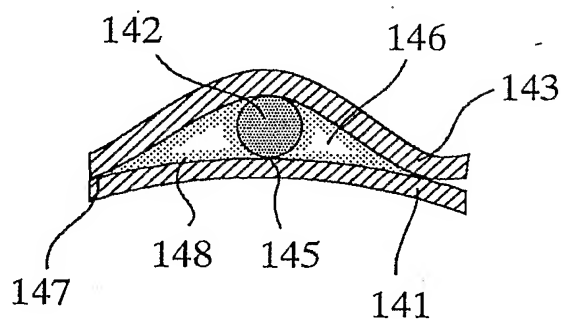


FIG. 15 (A)

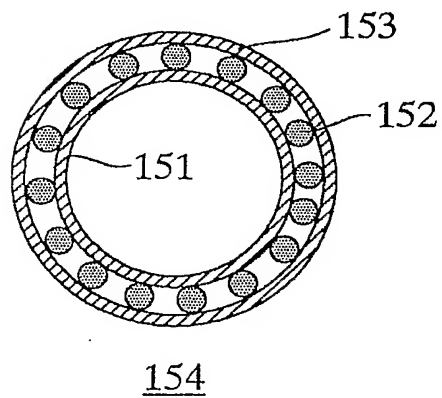


FIG. 15 (B)

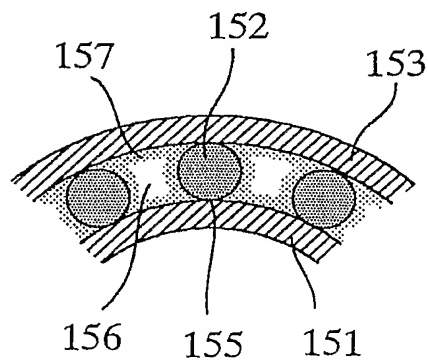


FIG. 16

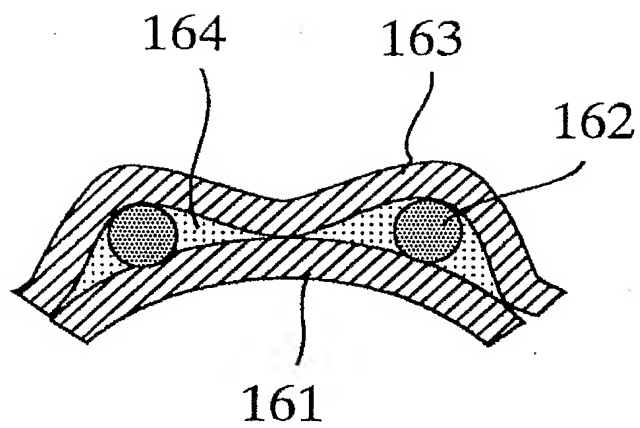


FIG. 17

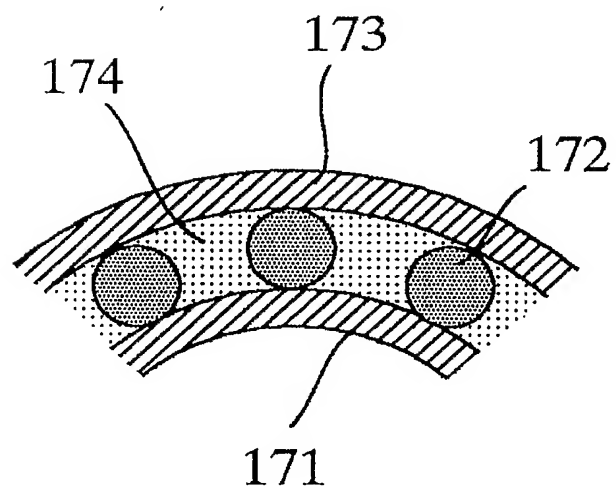


FIG. 18

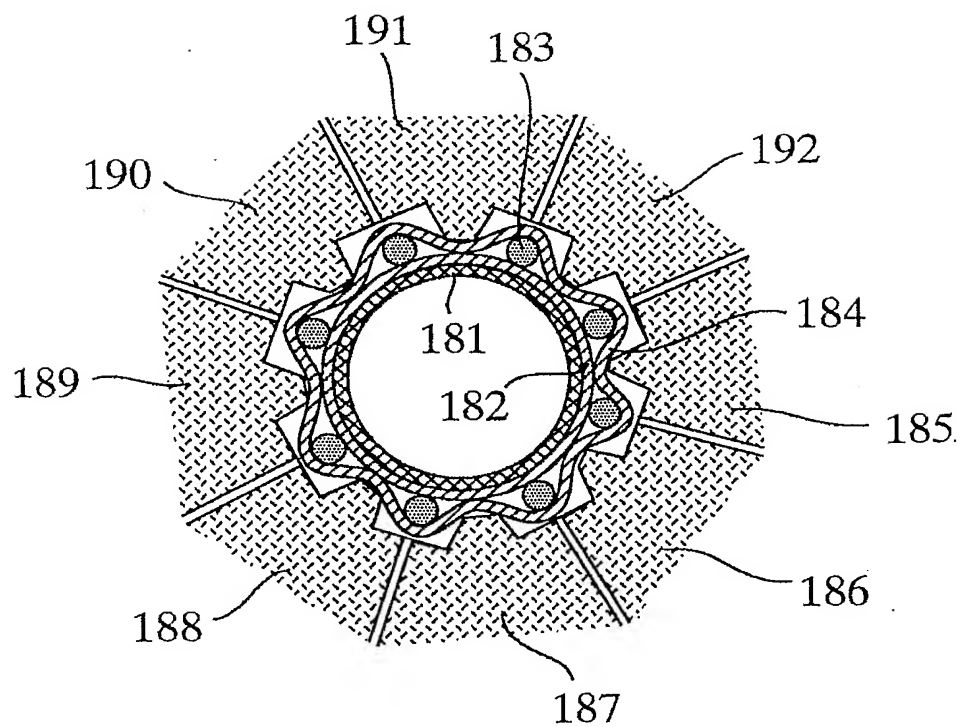
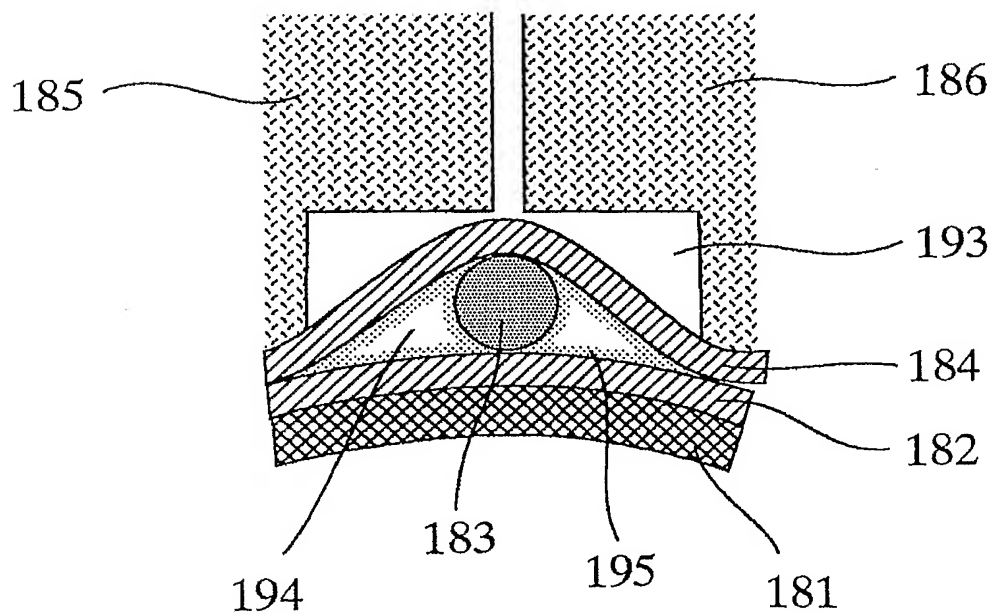


FIG. 19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A61M29/02, A61F2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61M29/02, A61F2/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-327609 A (Terumo Corp.), 27 November, 2001 (27.11.01), Par. Nos. [0022], [0024], [0042], [0043] Full text; all drawings (Family: none)	1-7 8-17
X A	JP 10-510196 A (Impra, Inc.), 06 October, 1998 (06.10.98), Page 41, lines 10 to 15; Fig. 11 Full text; all drawings & WO 96/28115 A1 & US 5749880 A	1-7 8-17
A	JP 2003-500103 A (Boston Scientific Ltd.), 07 January, 2003 (07.01.03), Full text; all drawings & WO 00/071057 A1	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 May, 2004 (18.05.04)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-525166 A (Impra Inc.), 13 August, 2002 (13.08.02), Full text; all drawings & WO 00/018328 A1 & US 6245099 B1	1-17
A	JP 2000-508216 A (Baxter International, Inc.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full text; all drawings & WO 98/00090 A2 & US 5928279 A	1-17
A	JP 8-141090 A (Terumo Corp.), 04 June, 1996 (04.06.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
A	US 2002/0147490 A1 (Scott Pletzer), 10 October, 2002 (10.10.02), Full text; all drawings & WO 02/0901949 A2	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ A61M29/02, A61F2/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ A61M29/02, A61F2/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-327609 A (テルモ株式会社) 2001. 11. 27 【0022】、【0024】、【0042】、【0043】段落 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7 8-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 18. 05. 2004

国際調査報告の発送日 01. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
松永 謙一

3E 2925

電話番号 03-3581-1101 内線 3344

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 10-510196 A (インプラ・インコーポレーテッド) 1998. 10. 06 第41頁, 第10-15行, 第11図 全文, 全図 &WO 96/28115 A1 &US 5749880 A	1-7 8-17
A	J P 2003-500103 A (ボストン サイエンティフィック リミテッド) 2003. 01. 07 全文, 全図 &WO 00/071057 A1	1-17
A	J P 2002-525166 A (インプラ・インコーポレーテッド) 2002. 08. 13 全文, 全図 &WO 00/018328 A1 &US 6245099 B1	1-17
A	J P 2000-508216 A (バクスター インターナショナル インコーポレイテッド) 2000. 07. 04 全文, 全図 &WO 98/00090 A2 &US 5928279 A	1-17
A	J P 8-141090 A (テルモ株式会社) 1996. 06. 04 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
A	US 2002/0147490 A1 (Scott Pletzer) 2002. 10. 10 全文, 全図 &WO 02/0901949 A2	1-17